



PCT

特許協力条約に基づいて公開された国際出願

<p>(51) 国際特許分類6 B01J 20/20, F17C 11/00, C01B 31/02</p>	<p>A1</p>	<p>(11) 国際公開番号 WO99/56870</p> <p>(43) 国際公開日 1999年11月11日(11.11.99)</p>		
<table border="1"> <tr> <td data-bbox="191 478 805 1062"> <p>(21) 国際出願番号 PCT/JP99/02326</p> <p>(22) 国際出願日 1999年4月30日(30.04.99)</p> <p>(30) 優先権データ 特願平10/122148 1998年5月1日(01.05.98) JP</p> <p>(71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 大阪瓦斯株式会社 (OSAKA GAS COMPANY LIMITED)[JP/JP] 〒541-0046 大阪府大阪市中央区平野町四丁目1番2号 Osaka, (JP)</p> <p>(72) 発明者 ; および (75) 発明者 / 出願人 (米国についてのみ) 山口千春(YAMAGUCHI, Chiharu)[JP/JP] 松井久次(MATSUI, Hisaji)[JP/JP] 西野 仁(NISHINO, Hitoshi)[JP/JP] 佐々木克宏(SASAKI, Katsuhiko)[JP/JP] 西田亮一(NISHIDA, Ryoichi)[JP/JP] 〒541-0046 大阪府大阪市中央区平野町四丁目1番2号 大阪瓦斯株式会社内 Osaka, (JP)</p> </td> <td data-bbox="805 478 1421 1062"> <p>安田 歩(YASUDA, Ayumu)[JP/JP] 川瀬 昇(KAWASE, Noboru)[JP/JP] 〒600-8813 京都府京都市下京区中堂寺南町17 京都リサーチパーク 株式会社関西新技術研究所内 Kyoto, (JP)</p> <p>(74) 代理人 弁理士 三枝英二, 外(SAEGUSA, Eiji et al.) 〒541-0045 大阪府大阪市中央区道修町1-7-1 北浜TNKビル Osaka, (JP)</p> <p>(81) 指定国 CA, CN, JP, KR, US, 欧州特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE)</p> <p>添付公開書類 国際調査報告書</p> </td> </tr> </table>			<p>(21) 国際出願番号 PCT/JP99/02326</p> <p>(22) 国際出願日 1999年4月30日(30.04.99)</p> <p>(30) 優先権データ 特願平10/122148 1998年5月1日(01.05.98) JP</p> <p>(71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 大阪瓦斯株式会社 (OSAKA GAS COMPANY LIMITED)[JP/JP] 〒541-0046 大阪府大阪市中央区平野町四丁目1番2号 Osaka, (JP)</p> <p>(72) 発明者 ; および (75) 発明者 / 出願人 (米国についてのみ) 山口千春(YAMAGUCHI, Chiharu)[JP/JP] 松井久次(MATSUI, Hisaji)[JP/JP] 西野 仁(NISHINO, Hitoshi)[JP/JP] 佐々木克宏(SASAKI, Katsuhiko)[JP/JP] 西田亮一(NISHIDA, Ryoichi)[JP/JP] 〒541-0046 大阪府大阪市中央区平野町四丁目1番2号 大阪瓦斯株式会社内 Osaka, (JP)</p>	<p>安田 歩(YASUDA, Ayumu)[JP/JP] 川瀬 昇(KAWASE, Noboru)[JP/JP] 〒600-8813 京都府京都市下京区中堂寺南町17 京都リサーチパーク 株式会社関西新技術研究所内 Kyoto, (JP)</p> <p>(74) 代理人 弁理士 三枝英二, 外(SAEGUSA, Eiji et al.) 〒541-0045 大阪府大阪市中央区道修町1-7-1 北浜TNKビル Osaka, (JP)</p> <p>(81) 指定国 CA, CN, JP, KR, US, 欧州特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE)</p> <p>添付公開書類 国際調査報告書</p>
<p>(21) 国際出願番号 PCT/JP99/02326</p> <p>(22) 国際出願日 1999年4月30日(30.04.99)</p> <p>(30) 優先権データ 特願平10/122148 1998年5月1日(01.05.98) JP</p> <p>(71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 大阪瓦斯株式会社 (OSAKA GAS COMPANY LIMITED)[JP/JP] 〒541-0046 大阪府大阪市中央区平野町四丁目1番2号 Osaka, (JP)</p> <p>(72) 発明者 ; および (75) 発明者 / 出願人 (米国についてのみ) 山口千春(YAMAGUCHI, Chiharu)[JP/JP] 松井久次(MATSUI, Hisaji)[JP/JP] 西野 仁(NISHINO, Hitoshi)[JP/JP] 佐々木克宏(SASAKI, Katsuhiko)[JP/JP] 西田亮一(NISHIDA, Ryoichi)[JP/JP] 〒541-0046 大阪府大阪市中央区平野町四丁目1番2号 大阪瓦斯株式会社内 Osaka, (JP)</p>	<p>安田 歩(YASUDA, Ayumu)[JP/JP] 川瀬 昇(KAWASE, Noboru)[JP/JP] 〒600-8813 京都府京都市下京区中堂寺南町17 京都リサーチパーク 株式会社関西新技術研究所内 Kyoto, (JP)</p> <p>(74) 代理人 弁理士 三枝英二, 外(SAEGUSA, Eiji et al.) 〒541-0045 大阪府大阪市中央区道修町1-7-1 北浜TNKビル Osaka, (JP)</p> <p>(81) 指定国 CA, CN, JP, KR, US, 欧州特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE)</p> <p>添付公開書類 国際調査報告書</p>			
<p>(54)Title: GAS-OCCLUDING MATERIAL AND METHOD FOR OCCLUDING GAS</p> <p>(54)発明の名称 ガス吸蔵材料およびガス貯蔵方法</p> <p>(57) Abstract A gas-occluding material comprising an amorphous carbon material containing at least one of an amorphous carbon tube, a hollow onion-like carbon and a carbon nanoparticle, and a method for occluding a gas using the gas-occluding material.</p>				

(57)要約

アモルファスカーボンチューブ、中空オニオンライク
カーボンおよびカーボンナノパーティクルの少なくとも
一種を含む非晶質炭素質材料からなるガス吸蔵材料、お
よびこのガス吸蔵材料を使用するガス貯蔵方法。

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第一頁に掲載されたPCT加盟国を同定するために使用されるコード(参考情報)

AE	アラブ首長国連邦	DM	ドミニカ	KZ	カザフスタン	RU	ロシア
AL	アルバニア	EE	エストニア	LC	セントルシア	SD	スーダン
AM	アルメニア	ES	スペイン	LI	リヒテンシュタイン	SE	スウェーデン
AT	オーストリア	FI	フィンランド	LK	スリ・ランカ	SG	シンガポール
AU	オーストラリア	FR	フランス	LR	リベリア	SI	スロヴェニア
AZ	アゼルバイジャン	GA	ガボン	LS	レソト	SK	スロヴァキア
BA	ボスニア・ヘルツェゴビナ	GB	英国	LT	リトアニア	SL	シエラ・レオネ
BB	バルバドス	GD	グレナダ	LU	ルクセンブルグ	SN	セネガル
BE	ベルギー	GE	グルジア	LV	ラトヴィア	SZ	スワジランド
BF	ブルキナ・ファソ	GH	ガーナ	MA	モロッコ	TD	チャド
BG	ブルガリア	GM	ガンビア	MC	モナコ	TG	トーゴ
BJ	ベナン	CN	中国	MD	モルドヴァ	TI	タジキスタン
BR	ブラジル	OW	ギニア・ビサウ	MG	マダガスカル	TZ	タンザニア
BY	ベラルーシ	OR	ギリシャ	MK	マケドニア旧ユーゴスラヴィア	TM	トルクメニスタン
CA	カナダ	HR	クロアチア		共和国	TR	トルコ
CF	中央アフリカ	HU	ハンガリー	ML	マリ	TT	トリニダード・トバゴ
CG	コンゴ	ID	インドネシア	MN	モンゴル	UA	ウクライナ
CH	スイス	IE	アイルランド	MR	モーリタニア	UG	ウガンダ
CI	コートジボアール	IL	イスラエル	MW	マラウイ	US	米国
CM	カメルーン	IN	インド	MX	メキシコ	UZ	ウズベキスタン
CN	中国	IS	アイスランド	NE	ニジェール	VN	ヴェトナム
CR	コスタ・リカ	IT	イタリア	NL	オランダ	YU	ユーゴスラビア
CU	キューバ	JP	日本	NO	ノルウェー	ZA	南アフリカ共和国
CY	キプロス	KE	ケニア	NZ	ニュージーランド	ZW	ジンバブエ
CZ	チェッコ	KG	キルギスタン	PL	ポーランド		
DE	ドイツ	KP	北朝鮮	PT	ポルトガル		
DK	デンマーク	KR	韓国	RO	ルーマニア		

明 細 書

ガス吸蔵材料およびガス貯蔵方法

技術分野

本発明は、ガス吸蔵材料およびガス吸蔵方法ないしガス貯蔵方法に関する。

従来の技術

近年、人類および地球の未来に悪影響をおよぼす危険性をできるだけ軽減するために、環境保全に関する関心が高まっている。より具体的には、省エネルギー、CO₂の排出削減による地球温暖化の抑制、環境汚染の防止などのために、新しい技術および材料の早急な開発が求められている。例えば、ガソリンに代えてメタンあるいは水素をエネルギー源として利用する技術が広く一般的に実用化されるに至った場合には、現用の自動車よりもCO₂発生量が削減できるので、地球温暖化および環境汚染の防止対策として、有効である。しかしながら、メタン或いは水素を自動車エンジンのエネルギー源として効率的に利用しようとすれば、これらを加圧あるいは冷却し、液化状態で貯蔵・運搬する必要がある。加圧・液化する場合には、貯蔵・運搬用容器の肉厚を大きくする必要がある。容器重量が大きくなり、エネルギーロスが大きくなる。また、冷却・液化する場合には、液化のため

のエネルギーおよび特殊容器が必要となる。

また、現在工業的規模で使用されるネオン、ヘリウム、キセノン、クリプトンなどの希ガスの分離、運搬および貯蔵には、多くのエネルギーを必要としているので、この分野での省エネルギーを可能とする新しい技術を開発することができれば、省エネルギーと CO₂ 発生削減とを同時に達成することができる。

近年、水素貯蔵材料として水素吸蔵合金が使用され、またメタン貯蔵材料としてゼオライト、活性炭素などが使用されている。しかしながら、現状では、水素吸蔵合金には、重量当たりの水素吸蔵量が低いこと、繰り返し使用により粉化するので、耐久性に欠けること、またメタン貯蔵材料についても、貯蔵能力が十分でないことなどの問題がある。

この様な問題点を解決するものとして、炭素系材料が種々提案されている。例えば、フラーレンと水素添加触媒で構成される材料が、高い水素吸蔵能力を備えていることが報告されている（特開平 5-270801 号公報）。

また、活性炭、フラーレンおよびカーボンナノチューブの表面に金属あるいは合金を被膜させた材料が、高い水素吸蔵能力を有することも、報告されている（特開平 10-72201 号公報）。

さらに、金属を内包したフラーレン化合物の高い水素吸蔵能力をアルカリ蓄電池負極に応用した例も報告されている（特開平 9-199123 号公報、特開平 9-129234 号公報）。

- 5 また、単層カーボンナノチューブについては、水素ガスを高密度に吸着できる可能性が報告されている（A. C. Dillon et al: Nature、386、377(1997)）。

- 10 さらに、米国特許第 5,653,951 号明細書は、固体層状ナノ構造体（グラファイトナノファイバー）が、黒鉛層間に多量の水素を化学吸着することを示している。

- 15 しかしながら、これらの既存の材料は、現状では、研究開発レベルでその性能が報告されているにとどまっている。これは、その合成法、および材料としての安定性を左右する構造制御の難しさ、量産性の欠如など多くの問題を有しているためである。また、グラファイトナノファイバーについては、水素吸着により黒鉛層間が膨張するので、繰り返し使用する場合には、耐久性が十分ではないという問題点も有している。このため、いずれの材料も、実用化されるには未だ多くの問題点の解決が必要
- 20 な状況にある。

発明の課題

従って、本発明は、軽量であって、重量当たりの水素

吸蔵量が大きく、高度に構造が制御されており、冷却状態では常圧に近い圧力で、常温では比較的低压条件で、各種のガス類の安定した吸蔵能力に優れ、また耐久性に優れた新規なガス吸蔵材料ないしガス貯蔵材料を提供することを主な目的とする。

発明の開示

本発明者は、上記の様な技術の現状に留意しつつ、研究を進めた結果、アモルファスカーボンチューブ(直径 100nm 以下)、中空オニオンライクカーボンおよびカーボンナノパーティクルの少なくとも一種を含む非晶質炭素材料ならびにそれに金属塩および金属の少なくとも一種を併せて含む炭素材料が、水素、メタン、ヘリウム、ネオン、キセノン、クリプトン、二酸化炭素などのガス吸蔵材料ないしガス貯蔵材料として優れた特性を示すことを見出した。

本発明は、下記のガス吸蔵材料およびガス貯蔵方法を提供するものである：

1. アモルファスカーボンチューブ(直径 100nm 以下)、中空オニオンライクカーボンおよびカーボンナノパーティクルの少なくとも一種を含む非晶質炭素質材料からなるガス吸蔵材料。
2. 金属塩および金属の少なくとも一種を含有する上記項

1 に記載のガス吸蔵材料。

3. アモルファスカーボンチューブ(直径 100nm 以下)、中
空オニオンライクカーボンおよびカーボンナノパーティ
クルの少なくとも一種を含む非晶質炭素質材料からなる
5 ガス吸蔵材料を用いて、比較的低压以下の条件でガスを
吸蔵させることを特徴とするガス貯蔵方法。

4. 非晶質炭素質材料が、鉄、コバルト、ニッケル、銅、白
金、パラジウム、ルビジウム、ストロンチウム、セシウ
ム、バナジウム、マンガン、ニッケル、アルミニウム、
10 銀、リチウム、ナトリウム、マグネシウム、水素吸蔵合
金および金属錯体の少なくとも 1 種を含有する上記項 3
に記載のガス貯蔵方法。

5. 吸蔵されるガスが、水素、メタン、ヘリウム、ネオン、
キセノン、クリプトンまたは二酸化炭素である上記項 3
15 または 4 に記載のガス貯蔵方法。

通常のアーク放電などの物理的な手法によりカーボン
ナノチューブなどの炭素質材料を製造する場合には、合
成過程の高温下で、原料炭素質材料が一旦フラグメンテー
ションを起こした後、カーボンナノチューブなどが成長
20 するので、その大きさ、空孔径、比表面積、結晶化度な
どをコントロールすることは難しく、また、生成物は、
ほとんど黒鉛に近い構造で不均一な形状をとる。この様

な生成物の黒鉛化度(結晶性)は少なくとも 5% 以上であり、殆どの場合 50~100% である。さらに、これらの黒鉛系炭素質材料中あるいはその表面に金属を担持させることは極めて難しい。

- 5 これに対し、本発明による非晶質の炭素質材料(アモルファスカーボンチューブ、中空オニオンライクカーボン、カーボンナノパーティクルなど: 以下においては、これらを「ナノ炭素」と総称する場合がある)は、 $-C\equiv C-$ および $=C=$ の少なくとも一方を含む炭素材料を加熱するか、またはこの炭素材料に光、X線、電子線、イオンビームおよびプラズマの少なくとも1種を照射するか、あるいはこの炭素材料を加熱処理と照射処理とに供することにより、合成する。従って、本発明によれば、比較的穏和な条件により非晶質炭素材料の炭素構造を制御することが可能であり、生成物の大きさ、空孔径、結晶化度、結晶構造、比表面積などを容易に制御できる。従って、本発明による炭素質材料には、非晶質構造に起因する特異な物性を付与して、ガス吸蔵材料として優れた性能を発揮させることができる。
- 10
- 15
- 20 本発明による炭素質材料の中で、アモルファスカーボンチューブは、直線状で、先端の開放が容易で、非晶質構造を持つものを製造することができる。この様な性状

ないし特性を持つ材料は、ガス吸蔵材料ないしガス貯蔵材料として、特に好適である。

5 本発明において、「非晶質構造」とは、規則的に配列した炭素原子の連続的な炭素層からなる黒鉛質構造ではなく、比較的不規則に配列した炭素層からなる構造を意味する。代表的な分析手法である透過型電子顕微鏡による画像からは、本発明による非晶質構造のアモルファスカーボンチューブは、カーボンチューブの軸に沿った炭素層の長さがチューブ直径の2倍よりも小さいものと規定
10 できる。

また、中空オニオンライクカーボンおよびカーボンナノパーティクルについても、ガス吸蔵に適する非晶質構造に制御することが可能である。

本発明によるナノ炭素は、より具体的には、以下の様
15 にして合成することができるが、合成方法は、これらの方法に限定されるものではない。

すなわち、ポリオレフィンのハロゲン誘導体の反応性陽極電解還元により得られる $-C\equiv C-$ あるいは $=C=$ を含む炭素材料(例えば、特開平 9-24404 号公報、特開平 9-24405
20 号公報などを参照)を原料として、或いは公知の有機合成手法により合成されるポリイン $(-C\equiv C-)_n$ を原料として、これらを加熱処理するか、或いは光照射、X線照射、

電子線照射、イオンビーム照射およびプラズマ照射の少なくとも1種の照射処理に供するか、或いは加熱処理と照射処理とに供することにより、所望のナノ炭素を製造することができる。なお、 $-C\equiv C-$ あるいは $=C=$ を含む原料炭素材料の製造方法についての制限はなく、いかなる方法により製造されたものであつても良い。

本明細書において、「 $-C\equiv C-$ あるいは $=C=$ を含む炭素材料」とは、全体がポリインおよびキユムレンの少なくとも一方により構成されている炭素材料、全体が $-C\equiv C-$ 結合および $=C=$ 結合の少なくとも一方により構成されている炭素材料、ポリインおよびキユムレンの少なくとも一方を一部に含む炭素材料、 $-C\equiv C-$ 結合および $=C=$ 結合の少なくとも一方を一部に含む炭素材料などを包含する。さらに、上記炭素材料に金属塩および金属の少なくとも一種を併せて含む材料をも包含する。

生成物としてのアモルファスカーボンチューブ、中空オニオンライクカーボンおよびカーボンナノパーティクルは、原料の密度、加熱処理条件或いは照射処理条件（圧力、温度、照射エネルギーなど）を調整することにより、作り分けることが可能である。

原料としての $-C\equiv C-$ あるいは $=C=$ を含む炭素材料に対し、光照射を行う場合には、通常波長 1200nm 程度以下（よ

り好ましくは 150～1200nm 程度)、出力 0.1～10mJ/cm² 程度(より好ましくは 0.5～5mJ/cm² 程度) のレーザー光を照射する。レーザー光の種類は、通常使用されているものが使用でき、特に制限されないが、例えば、Nd:YAG
5 レーザー、Ti:Sa レーザー、dye レーザー、dye+SHG レーザー、Ar⁺ レーザー、Kr⁺ レーザーなどが挙げられる。

原料に対し電子線照射を行う場合には、10⁰～10⁻⁷ torr 程度(より好ましくは 10⁻³～10⁻⁶ torr 程度)の減圧下に加速電圧 1～2000kV 程度(より好ましくは 50～
10 1000kV 程度)で照射を行う。

原料に対し X 線照射を行う場合には、原料を減圧チェンバー(通常 10⁰～10⁻⁷ torr 程度、より好ましくは 10⁻¹～10⁻⁵ torr 程度)内に配置し、波長 0.01～100 オングストローム程度(より好ましくは、0.1～10 オングストローム程度)で照射を行う。
15

原料に対しイオンビーム照射を行う場合には、原料を減圧チェンバー(通常 10⁰～10⁻⁴ torr 程度、より好ましくは 10⁻¹～10⁻³ torr 程度)内に配置し、電離させた He イオンあるいは Ar イオンを用いて、加速電圧 100V～10kV
20 程度(より好ましくは、200V～1kV 程度) およびイオン電流 0.01～100mA/cm² 程度(より好ましくは 0.1～10 mA/cm² 程度) の条件下に照射を行う。

プラズマによる励起を行う場合には、原料炭素材料を不活性ガス雰囲気下あるいは還元性ガス雰囲気下におき、これを高エネルギー状態のプラズマ流体に接触させることにより、目的とする生成物を得ることができる。プラズマ流体を発生させるためには、電磁氣的な励起源を使用する。プラズマ発生の条件は、気体の種類、気体圧力、励起電圧、励起電流、励起電源周波数、電極形状などに応じて、適宜選択することができる。

気体に関しては、その特性によりプラズマ状態を形成しにくいものもある。このような場合にも、励起電磁気の投入量を増加させることにより、プラズマ状態を形成することは可能である。本発明において使用する気体としては、Ar、He、Kr、N₂などの不活性ガスなどが例示される。これらの気体中では、Ar、Heなどがより好ましい。

気体圧力は、投入する励起電磁気量との関連で選択する必要がある。すなわち、気体圧力が高い程、気体分子数が多くなり、個々の気体分子を励起するための必要エネルギーも大きくなるので、大きな励起電磁気量が必要となる。例えば、気体圧力が10気圧以上の条件下においても、プラズマを発生させることは可能であるが、大電力電源が必要となり、設備コストが著しく高くなる。また、励起電圧および励起電流が高い程、多くのプラズマ

粒子を発生させることができるが、投入する電気エネルギーが高すぎる場合あるいは圧力が低すぎる場合には、気体への電磁エネルギーの伝達が円滑に行われ難くなって、電極間での放電が起こり、十分なプラズマ粒子が発生しなくなる。一方、気体圧力が低い場合には、比較的小さな投入励起電磁気量でプラズマが発生するが、圧力が低すぎる場合には、十分な量のプラズマが得られなくなる。これらの諸要因を考慮して、本発明においては、プラズマ発生時の気体圧力は、 10^{-2} torr～大気圧以下の範囲とすることが好ましい。

電磁気は、直流および交流のどちらであっても良く、電極の材質、形状などは、投入される電磁気の形態に応じて選択される。交流としては、50～60Hz 程度、1～10kHz 程度の低周波および 10MHz～数 GHz 程度の高周波などが通常使用される。工業的な高周波としては、13.56MHz、40MHz、915MHz、2.45GHz などが一般的に使用される。電極材料としては、ステンレス鋼、アルミニウムおよびその合金、普通鋼などが通常使用され、その形状は、容量結合型、平行平板型、ホローカソードタイプ、コイル状などから選択される。

低コストで簡便にプラズマを発生させる方法の一例として、Ar、He、Kr、N₂などの不活性ガス、水素などの還

元性ガス、あるいはこれらの混合ガスを 1×10^{-3} ～数百 torr の減圧状態とし、13.56MHz の高周波電源を使用して、数百 W の電力をコイル状電極に投入することにより、所望のプラズマを形成させることができる。

- 5 原料に反応エネルギーを付与するために照射を行う場合には、照射源として、レーザー光を使用することがより好ましい。

原料を加熱することにより所望の生成物を得る場合には、通常 $760 \sim 10^{-7}$ torr 程度の減圧下(より好ましくは $10^{-1} \sim 10^{-7}$ torr 程度の減圧下)に 100～2000℃程度(より好ましくは、200～1500℃程度)で加熱する。或いは、
10 $760 \sim 10^{-7}$ torr 程度の He または Ar 雰囲気中 100～2000℃程度(より好ましくは、200～1500℃程度)で原料を加熱しても良い。

- 15 さらに、炭素原料の処理に際しては、上記の照射処理の少なくとも1種と加熱処理とを併用しても良い。

本発明において、例えば、 $-C \equiv C-$ あるいは $=C=$ を含む膜状の炭素材料を処理する場合には、膜(基板に相当する)表面にアモルファスカーボンチューブ、中空オニオン
20 ライクカーボンおよびカーボンナノパーティクルの少なくとも1種を生成させることができる。この基板上に形成されたアモルファスカーボンチューブ、中空オニオン

ライクカーボンあるいはカーボンナノパーティクルは、基板に固定されており、高密度化が可能なため、ガス吸蔵乃至ガス貯蔵材料として、特に有利である。

5 また、 $-C\equiv C-$ あるいは $=C=$ を含む炭素材料を上記の手法により合成する際に、合成原料中に予め金属を高分散させておく場合には、最終的に得られるナノ炭素中に容易に金属を担持させることができるので、極めて効率的に金属含有炭素質材料を合成することができる。

10 さらに、上記の様なナノ炭素の表面を蒸着、スパッタリング、メッキなどの手法により、金属コーティングしておく場合には、炭素質材料は、さらに良好なガス吸蔵ないしガス貯蔵能力を発揮する。

15 なお、本発明においては、特に必要でない限り、上記の金属含有炭素質材料および金属コーティング炭素質材料をも、炭素質材料と総称する。

金属含有炭素質材料を合成する場合には、予め金属を分散含有する $-C\equiv C-$ あるいは $=C=$ を含む原料炭素材料を上記と同様にして、加熱処理および／または照射処理すれば良い。

20 金属の高分散法の一つとして、本発明では以下の方法を採用することができる。すなわち、反応性陽極電解還元法により合成した $-C\equiv C-$ あるいは $=C=$ を含む炭素材料

には、合成時に陽極から溶出した微量の金属をそのまま含ませておくことが可能である。したがって、含有金属成分が蒸発しない条件下に、この様な炭素材料を加熱処理および／または照射処理に供することにより、金属分散操作を行うことなく、金属含有炭素質材料が得られる。

本発明方法による炭素質材料が、極めて優れたガス吸蔵乃至貯蔵能力を発揮するのは、以下の理由によるものと考えられる。一般に、活性炭、活性炭素繊維などの多孔性炭素材料は、大きな比表面積を有し、その表面にガスを良好に吸着する特性を有している。しかしながら、ある特定のガスを選択的に吸着させるためには、ガス分子の大きさに対応して、細孔径を高度に制御する必要がある。通常多孔性炭素材では、この様な細孔径の制御は行われていないので、特定のガスを選択的に吸着することは難しい。

これに対し、カーボンナノチューブは、その毛細管現象によりチューブ内部にガスを高密度に物理吸着でき、また、チューブ同士が作るチューブ外側の空間にもガスを高密度に貯蔵できる。このことから、カーボンナノチューブにおいては、ガス吸蔵量は、ナノオーダーの制御された空間、すなわちチューブ内外面の比表面積に比例する可能性が指摘されていた。

しかしながら、これまで報告されている単層カーボン
ナノチューブでは、合成、構造制御、チューブ先端の開
放の難しさなどに加え、ガス収容容器への充填時の低密
度、ナノチューブ自体の低伸縮性および低弾力性などに
5 起因する耐久性に問題があった。

これに対し、本発明によるアモルファスカーボンチュ
ーブは、直線状であり、チューブ同士の絡まりがなく、
高密度化が可能であるとともに、多層でかつ非晶質構造
であるため、伸縮性および弾力性に優れているので、チ
ューブ内(中空部)へのガスの物理吸着によるチューブの
10 伸縮を吸収して、高度の耐久性を発揮するという特徴を
有する。すなわち、黒鉛質構造材料においてみられた、
層間への水素の吸着による膨張により、材料が損傷され、
耐久性が低下するという問題点は、殆ど認められない。

15 また、本発明によるアモルファスカーボンチューブの
先端は特異的にフラットな構造を持ち、ひずみが大きい
ため、先端の開放に有利である。

また、本発明による中空オニオンライクカーボン、カ
ーボンナノパーティクルなどは、中空状のナノオーダー
20 の制御された空間を有しているので、内外部にガス分子
を吸蔵するために最も適した構造を持つ。また、これら
のナノ炭素は、3次元的な構造を有しており、ガスとの

接触面積が非常に大きい。これらナノ炭素は、非晶質構造をとるので、伸縮性および弾力性に優れ、ガス貯蔵材料としての耐久性が著しく高い。

5 本発明において、ナノ炭素中に包含されるか、あるいはその表面にコーティングされる金属としては、鉄、コバルト、ニッケル、銅、白金、パラジウム、ルビジウム、ストロンチウム、セシウム、バナジウム、マンガン、ニッケル、アルミニウム、銀、リチウム、ナトリウム、マグネシウム、水素吸蔵合金および金属錯体などを用いる
10 ことができる。金属錯体としては、特に制限されるものではないが、ポリフィリン錯体、シッフ塩基錯体などが例示される。ナノ炭素中またはナノ炭素表面における金属の存在は、吸着ガスと金属との解離吸着を可能とするので、ナノ炭素のガス吸蔵能力をさらに一層向上させる。

15 発明の効果

大きさ、空孔径、結晶化度、比表面積などを制御した非晶質炭素質材料をガス吸蔵材料ないしガス貯蔵材料として使用する本発明によれば、冷却状態では常圧に近い
20 圧力で、常温では比較的低压条件において、各種のガス類を安定して、高い耐久性で、かつ効率良く吸蔵/貯蔵することができる。

従って、本発明は、例えば、エネルギー源として利用

する水素およびメタンの効率的な貯蔵、運搬、利用(例えば、車載による自動車用燃料)に際し、極めて有用である。

- また、工業的に利用されるネオン、ヘリウム、キセノン、クリプトンなどの希ガス或いは二酸化炭素の分離、
- 5 運搬、貯蔵などにも極めて有用である。

実 施 例

以下、実施例により本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

参考例 1

- 10 $-C\equiv C-$ あるいは $=C=$ を含む炭素材料の合成は、本出願人による特開平 8-335702 号公報に記載の方法により行った。

- まず、ポリテトラフルオロエチレン(PTFE)のフィルムサンプル(10mm×10mm×0.03mm)を電解還元することにより、その表面層を $-C\equiv C-$ あるいは $=C=$ を含有する炭素材料に変換させた。還元は、2電極法(陽極：マグネシウム、陰極：ステンレス鋼)により、溶媒として支持塩を溶解したテトラヒドロフラン(LiCl:0.8g、FeCl₂:0.48g、THF:30ml)を用いて行った。還元に際しては、PTFE フィルム
- 15 サンプル 10 枚を溶媒とともに陽極と陰極とを設置したフラスコに仕込み、攪拌しながら、アルゴン雰囲気下、0℃
- 20 で 15 時間還元した。この還元操作中、陽極-陰極間には

25V の電位を印加した。反応終了後、PTFE フィルムを THF を用いて超音波洗浄し、真空乾燥し、アルゴン雰囲気下で保存した。

5 サンプル横断面の TEM 観察の結果、表面から $10\mu\text{m}$ までは還元されて炭素材料化されていることが確認された。

一方、化学還元法においては、三方コックを装着した内容積 100ml のナスフラスコ(以下反応器という)に粒状の Mg 10.0g、無水塩化リチウム (LiCl) 2.66g、無水塩化第一鉄 (FeCl_2) 1.60g および PTFE フィルム ($8\text{mm} \times 8\text{mm} \times 50\mu\text{m}$) 20 枚(合計重量約 0.2g)ならびにスターラーチップを
10 収容し、 50°C で 1mmHg に加熱減圧して、原料を乾燥した後、乾燥アルゴンガスを反応器内に導入し、さらに予めナトリウム - ベンゾフェノンケチンで乾燥したテトラヒドロフラン (THF) 44ml を加え、室温でマグネチックスター
15 ラーにより約 3 時間攪拌した。攪拌終了後、反応物中から黒色に変色し、カーボン状となった PTFE フィルムを回収し、乾燥 THF 20ml で 2 回洗浄し、真空乾燥した。

電解還元および化学還元によるサンプルをラマンスペクトルにより観察したところ、いずれにおいても、 $\text{C}\equiv\text{C}$
20 に帰属される 2100cm^{-1} ならびに $\text{C}=\text{C}$ に帰属される 1500cm^{-1} のバンドが観測された。

以下の実施例は、特に明示しない限り、電解還元およ

び化学還元による 2 種のサンプルについて実施した。

実施例 1

参考例 1 で得られた $-C\equiv C-$ あるいは $=C=$ 含有サンプル
に対し、 10^{-6} torr の高真空下、温度 800°C 、加速電圧
5 100kV で電子線を照射した。その一部を取り出し、透過
型電子顕微鏡 (TEM) で観察したところ、カーボン化された
層の表面において、アモルファスカーボンチューブの形
成が確認された。生成したアモルファスカーボンチュー
ブは、径 $= 10\text{nm}$ 程度、直線状で長さが揃っており、従来
10 のカーボンナノチューブに比して、黒鉛構造が観察され
なかった ($d002 : 4.5 \text{ \AA}$)。

次いで、得られたアモルファスカーボンチューブを希
塩酸に浸漬し、先端を溶解させることにより、先端を開
放して、ガス吸蔵材料とした。

15 比較例 1

実施例 1 で合成したアモルファスカーボンチューブを
 2800°C で黒鉛化したところ、高度に構造が制御された黒
鉛構造が生成された ($d002 : 3.4 \text{ \AA}$)。

実施例 2

20 参考例 1 の電解還元法により調製した $-C\equiv C-$ あるいは
 $=C=$ を含む炭素材料 (ただし、THF による洗浄をしていな
い) を 10^{-6} torr の高真空下、 300°C に加熱した状態で、

- 100kV の加速電圧で電子線を照射した。その結果、マグネシウム微粒子(1~10nm)を内包するオニオンライクカーボンが形成されたことを透過電子顕微鏡により確認できた。このマグネシウム微粒子は、PTFE フィルムサンプルを還元する際に、陽極から発生したマグネシウムイオンが金属マグネシウムとしてフィルムサンプル内に析出したものと考えられる。

実施例 3

- 実施例 2 と同様の操作によりマグネシウム微粒子を内包するオニオンライクカーボンを作製した後、サンプルホルダー温度を 800℃ に上げて、10 分間保持した。その結果、内包されたマグネシウム粒子は溶融した後、気化・消失して、中空オニオンライクカーボンが最終生成物として得られた。

15 実施例 4

- まず、 $(\text{CH}_3)_3\text{Si}-(\text{C}\equiv\text{C})_3-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ を合成した。すなわち、市販の 1,4-ビス(トリメチルシリル)-1,3-ブタジイン $\{(\text{CH}_3)_3\text{Si}-(\text{C}\equiv\text{C})_2-\text{Si}(\text{CH}_3)_3\}$ の 10wt% メタノール溶液 50ml に 1N の K_2CO_3 水溶液を 1 滴加え、攪拌し、シリル基を加水分解して、トリメチルシリルブタジイン $\{(\text{CH}_3)_3\text{Si}-(\text{C}\equiv\text{C})_4-\text{H}\}$ をカラム分離した。カラム分離は、n-ヘキサン/エタノール=80:20(容積比)を

溶離液としてシリカゾルオープンカラムで分離した。

得られたトリメチルシリルプタジンをテトラエチレンジアミン(TEMEDA)に溶解し、触媒量の CuCl を添加し、空气中で 3 時間反応させて、トリメチルシリルプタジンをカップリングして、1,8-ビス(トリメチルシリル)-1,3,5,7-オクタテトライン $\{(\text{CH}_3)_3\text{Si}-(\text{C}\equiv\text{C})_4-\text{Si}(\text{CH}_3)_3\}$ を合成した。この操作を繰り返し行って $(\text{CH}_3)_3\text{Si}-(\text{C}\equiv\text{C})_{32}-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ を合成した後、さらに加水分解して $\text{H}-(\text{C}\equiv\text{C})_{32}-\text{H}$ を得た。得られた $\text{H}-(\text{C}\equiv\text{C})_{32}-\text{H}$ は、末端の H が酸性を帯びて分子間力が強いため、 $(\text{CH}_3)_3\text{Si}-(\text{C}\equiv\text{C})_{32}-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ よりも蒸気圧が低い。したがって、減圧下でも気化し難い特徴がある。

次いで、真空乾燥した $\text{H}-(\text{C}\equiv\text{C})_{32}-\text{H}$ (非晶質と考えられる) を原料として、減圧下に以下の様にして電子線を照射した。すなわち、減圧下 (10^{-5} torr) に原料サンプルを 800°C に加熱しつつ、加速電圧 100kV ($1000\text{C}/\text{cm}^2$) でサンプルに対し電子線を 10 分間照射した。その一部を取り出し、TEM により観察したところ、 $\text{H}-(\text{C}\equiv\text{C})_{32}-\text{H}$ 表面にアモルファスカーボンチューブの形成が見られた。

次いで、得られたアモルファスカーボンチューブを希塩酸に浸漬し、先端を溶解させることにより、先端を開口させ、ガス吸蔵材料とした。

比較例 2

実施例 4 で合成したアモルファスカーボンチューブを 2800℃ で黒鉛化し、構造を制御した黒鉛構造を発達させた。

5 実施例 5

実施例 4 と同様にして $\text{H}-(\text{C}\equiv\text{C})_{32}-\text{H}$ を合成した後、微粒子金属マグネシウム (粒径 1mm 以下) を分散し、減圧下に以下の様にして電子線を照射した。

すなわち、原料サンプルを減圧下 (10^{-5} torr) にサンプルを 300℃ に加熱しつつ、加速電圧 100kV ($1000\text{C}/\text{cm}^2$) でサンプルに対し電子線を 10 分間照射した。TEM 観察により、サンプル内に金属マグネシウムを内包するオニオンライクカーボンが多数観察された。さらに、サンプル表面には、アモルファスカーボンチューブなどの形成も観察された。

最終生成物は、金属マグネシウムを内包するオニオンライクカーボン、アモルファスカーボンチューブ、アモルファスカーボンおよび未反応の $\text{H}-(\text{C}\equiv\text{C})_{32}-\text{H}$ の混合物であった。

20 次いで、上記で得られた生成物を希塩酸に浸漬し、アモルファスカーボンチューブの先端を溶解させることにより、先端を開口させ、ガス吸蔵材料とした。

実施例 6

実施例 5 と同様のプロセスを経た後、サンプルホルダーの温度を 800℃まで上昇させたところ、金属マグネシウムが揮発し、中空オニオンライクカーボンが形成された。

比較例 3

実施例 1 で生成したアモルファスカーボンチューブを、先端を開放することなく、ガス吸蔵材料とした。

比較例 4

実施例 4 で生成したアモルファスカーボンチューブを、先端を開放することなく、ガス吸蔵材料とした。

実施例 7

参考例 1 で得られた PTFE フィルム上に $-C\equiv C-$ あるいは $=C=$ 構造を有する炭素質材料をプラズマ処理した。すなわち、材料をアルゴン雰囲気中 (0.1 torr) におき、投入電力 400W、Rf 周波数 13.56MHz の条件で、プラズマ励起した。

TEM 観察の結果、アモルファスカーボンチューブが、炭素材料表面から成長していることが確認された。

次いで、得られたアモルファスカーボンチューブを希塩酸に浸漬し、先端を溶解させることにより、先端を開口させ、ガス吸蔵材料とした。

実施例 8

参考例 1 で得られた PTFE フィルム上に $-C\equiv C-$ あるいは $=C=$ 構造を有する炭素質材料に対し X 線照射を行った。
すなわち、減圧状態 (5×10^{-4} torr) で 800°C に保持され
5 た材料に対し、X 線 ($\text{Cu K}\alpha_1$) を 1 分間照射した。

TEM 観察の結果、アモルファスカーボンチューブが、
炭素材料表面から成長していることが確認された。

次いで、得られたアモルファスカーボンチューブを希
塩酸に浸漬し、先端を溶解させることにより、先端を開
10 口させ、ガス吸蔵材料とした。

試験例 1

実施例 1 ~ 8 および比較例 1 ~ 4 で得られたガス吸蔵
材料について、ガス吸着量測定装置を使用して、JIS
H7201 の方法に準じて、50atm で繰り返し水素吸蔵特性
15 を調べた。

結果は、表 1 に示す通りであった。なお、各放出段階
後には、ガス吸蔵材料中の水素吸着量は、ほぼゼロとな
った。

表 1

		水素吸蔵量(g/l)				
		1回目	2回目	3回目	4回目	5回目
5	実施例 1	3 0	2 9	2 9	2 9	2 9
	2	6 0	5 8	5 8	5 7	5 8
	3	4 0	3 9	3 9	3 9	3 9
	4	3 5	3 4	3 3	3 4	3 4
	5	6 5	6 3	6 3	6 3	6 3
	6	4 7	4 7	4 7	4 7	4 6
	7	3 1	3 0	3 1	3 0	3 0
	8	2 8	2 8	2 7	2 7	2 7
10	比較例 1	6	2	2	2	1
	2	7	3	3	2	2
	3	4	4	4	4	4
	4	5	5	5	5	5

また、実施例 1 ～ 8 で得られた炭素質材料は、その他
 のガス(メタン、ヘリウム、ネオン、キセノン、クリプト
 ン、二酸化炭素など)に対しても、水素に対すると同様の
 優れたガス吸蔵効果を発揮することが確認された。

請求の範囲

1. アモルファスカーボンチューブ(直径 100nm 以下)、
中空オニオンライクカーボンおよびカーボンナノパーテ
ィクルの少なくとも一種を含む非晶質炭素質材料からなる
5 ガス吸蔵材料。
2. 金属塩および金属の少なくとも一種を含有する上記
項 1 に記載のガス吸蔵材料。
3. アモルファスカーボンチューブ、中空オニオンライ
クカーボンおよびカーボンナノパーティクルの少なくと
10 も一種を含む非晶質炭素質材料からなるガス吸蔵材料を
用いて、比較的低压以下の条件でガスを吸蔵させること
を特徴とするガス貯蔵方法。
4. 非晶質炭素質材料が、鉄、コバルト、ニッケル、銅、
白金、パラジウム、ルビジウム、ストロンチウム、セシ
15 ウム、バナジウム、マンガン、ニッケル、アルミニウム、
銀、リチウム、ナトリウム、マグネシウム、水素吸蔵合
金および金属錯体の少なくとも 1 種を含有する上記項 3
に記載のガス貯蔵方法。
5. 吸蔵されるガスが、水素、メタン、ヘリウム、ネオ
20 ン、キセノン、クリプトンまたは二酸化炭素である上記
項 3 または 4 に記載のガス貯蔵方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP99/02326

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER Int.Cl. ⁶ B01J20/20, F17C11/00, C01B31/02		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) Int.Cl. ⁶ B01J20/20, F17C11/00, C01B31/02		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Jitsuyo Shinan Koho 1926-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-1999 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-1999 Jitsuyo Shinan Keisai Koho 1996-1999		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP, 6-63396, A (Osaka Gas Co., Ltd.), 8 March, 1994 (08. 03. 94), Claims (Family: none)	1-4
X	JP, 10-72201, A (Toyota Motor Corp.), 17 March, 1998 (17. 03. 98), Claims (Family: none)	1-5
(P)A	JP, 11-502494, A1 (Hyperion Catalysis International Inc.), 2 March, 1999 (02. 03. 99), Claims & WO, 96-18059, A1 & AU, 9645980, A & EP, 796403, A1 & KR, 98700533, A	1-5
A	JP, 6-227806, A (NEC Corp.), 16 August, 1994 (16. 08. 94), Claims & US, 5457343, A	1-5
A	JP, 8-325195, A (NEC Corp.), 10 December, 1996 (10. 12. 96), Claims (Family: none)	1-5
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 23 July, 1999 (23. 07. 99)		Date of mailing of the international search report 3 August, 1999 (03. 08. 99)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office		Authorized officer
Facsimile No.		Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP99/02326

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
PX	JP, 11-116219, A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 27 April, 1999 (27. 04. 99), Claims (Family: none)	1-5

国際調査報告

国際出願番号 PCT/J P 99/02326

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl^{*} B 01 J 20/20, F 17 C 11/00, C 01 B 31/02

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl^{*} B 01 J 20/20, F 17 C 11/00, C 01 B 31/02

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996

日本国公開実用新案公報 1971-1999

日本国登録実用新案公報 1994-1999

日本国実用新案掲載公報 1996-1999

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP, 6-63396, A (大阪瓦斯株式会社) 8. 3月. 1994 (08. 03. 94) 特許請求の 範囲 & ファミリーなし	1-4
X	JP, 10-72201, A (トヨタ自動車株式会社) 17. 3月. 1998 (17. 03. 98) 特許請 求の範囲 & ファミリーなし	1-5
(P) A	JP, 11-502494, A1 (ハイブリッド カタリシス インターナショナル インコーポレイテッド) 2. 3月. 1 999 (02. 03. 99) 特許請求の範囲 & WO, 96-18059, A1 & AU, 9645980, A & E P, 796403, A1 & KR98700533, A	1-5
A	JP, 6-227806, A (日本電気株式会社) 16. 8月. 1994 (16. 08. 94) 特許請求 の範囲 & US, 5457343, A	1-5

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示す
もの「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日
以後に公表されたもの「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行
日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する
文献 (理由を付す)

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって
て出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理
論の理解のために引用するもの「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明
の新規性又は進歩性がないと考えられるもの「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以
上の文献との、当業者にとって自明である組合せに
よって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

23. 07. 99

国際調査報告の発送日

03.08.99

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

中村 泰三

印

4 Q 9040

電話番号 03-3581-1101 内線 3468

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP, 8-325195, A(日本電気株式会社) 10. 12月. 1996(10. 12. 96) 特許請求の範囲&ファミリーなし	1 - 5
P X	JP, 11-116219, A(松下電器産業株式会社) 27. 4月. 1999(27. 04. 99) 特許請求の範囲&ファミリーなし	1 - 5